


Absorption compsn. for removing mercury from gas or liq.

Patent number: FR2529802
Publication date: 1984-01-13
Inventor: PELOSI JACQUES; SUGIER ANDRE
Applicant: PRO CATALYSE (FR)
Classification:
- **international:** **B01D53/64; B01J20/02; C02F1/28; B01D53/46; B01J20/02; C02F1/28; (IPC1-7): B01D53/04; B01J20/16**
- **European:** B01D53/64; B01J20/02; C02F1/28B
Application number: FR19820011821 19820706
Priority number(s): FR19820011821 19820706

Also published as

 DE332409

Report a data error

Abstract of **FR2529802**

The compsn. has total pore vol. at least 0.1 (0.2-0.7) cc/g, specific surface 10-250 (30-150) sq.m/g a proportion 1-90 (5-60) wt.% w.r.t. binder. Opt. the compsn. contains, as auxiliary binder, 0.1-15 wt.% w.r.t. total wt., of starch, PVA, Me cellulose, micro-polyethylene, epoxy-, polyester- or phenoplast res. Prodn. comprises (1) shaping a mixt. of (a) hydratable or rehydratable Al₂O₃, SiO₂, SiO₂-Al₂O₃, ce silicate, or Ca sulphate binder, (2) S, in natural condition, as flower of S, colloidal, in suspension or s opt. (c) porosity auxiliary, shrinking or volatilising below 150 deg.C, opt. (d) binder auxiliary and (2) d below 150 (80-120) deg.C. Gases or liqs. are purified from Hg by contacting with the absorption corr. The compsn. are stable, resist abrasion and crushing, neither disintegrate nor dissolve in water. The absorption capacity for Hg is 15-200 % w.r.t. initial mixt. Gases treated can contain 10 ng to 10 g Hg the degree of purificn. can reach 99.9%.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

Best Available Copy

THIS PAGE BLANK (USPTC)

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
PARIS
—

①⑪ N° de publication : **2 529 802**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **82 11821**

⑤① Int Cl³ : B 01 D 53/04; B 01 J 20/16.

①② **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** **A1**

②② Date de dépôt : 6 juillet 1982.

③① Priorité

④③ Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 2 du 13 janvier 1984.

⑥① Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦① Demandeur(s) : *Société française de produits pour cata-
lyse : PRO-CATALYSE SA. — FR.*

⑦② Inventeur(s) : Jacques Pelosi et André Sugier.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : Jacques Savina.

⑤④ Masses d'absorption pour l'élimination du mercure.

⑤⑦ La présente invention concerne des masses d'absorption
pour l'élimination du mercure présent dans un gaz ou un
liquide et leur procédé de fabrication.

Les masses d'absorption sont caractérisées en ce qu'elles
sont constituées de soufre et d'un liant choisi parmi : l'alumine,
la silice, la silice-alumine, les ciments, le volume poreux total
de la masse est supérieur ou égal à 0,10 cm³/g, sa surface
spécifique est comprise entre 10 et 250 m²/g, la proportion
en poids de soufre par rapport au liant est comprise entre 1 et
90 %.

FR 2 529 802 - A1

MASSES D'ABSORPTION POUR L'ELIMINATION DU MERCURE

La présente invention concerne des masses d'absorption pour l'élimination du mercure présent dans un gaz ou un liquide et leur procédé de fabrication.

Les gaz naturels renferment, selon leur origine, des teneurs variables de mercure. Ces teneurs sont généralement de l'ordre de 0,1 à 50 microgrammes de mercure par m³ de gaz. Du fait de la toxicité du mercure et des risques de pollution qui s'ensuivent, il s'avère nécessaire d'extraire le mercure de ces gaz naturels et, plus généralement, des nombreuses atmosphères qui peuvent contenir des traces de mercure.

Il a déjà été proposé de nombreuses masses d'absorption pour éliminer le mercure. Ainsi la demande de brevet français n° 2 310 795 décrit un procédé d'élimination du mercure dans un gaz ou un liquide à l'aide d'une masse solide d'absorption renfermant

a) un support solide choisi parmi le groupe formé par la silice, l'alumine, la silice-alumine, les silicates, les aluminates et les silicoaluminates et,

b) au moins un métal capable de former un alliage avec le mercure, ladite masse ayant une surface spécifique d'au moins 40m²/g et le métal étant présent dans ladite masse essentiellement sous forme de cristallites de diamètre moyen inférieur à 400 Å, le métal étant choisi parmi l'or, l'argent, le cuivre, le nickel ou certains de leurs mélanges.

De telles masses, bien que satisfaisantes, s'avèrent être d'une préparation assez complexe et nécessitent la mise en oeuvre de métaux peu économiques. Par ailleurs, de telles masses présentent des difficultés lors de leur régénération du fait de la tendance au regroupement des cristallites lors de celle-ci.

La demanderesse a mis au point des masses d'absorption pour l'élimination du mercure présent dans un gaz ou un liquide qui obvient aux inconvénients précités et qui présentent notamment l'avantage de présenter une capacité d'absorption du mercure nettement améliorée, d'être très simple à fabriquer et de posséder une excellente résistance mécanique aussi bien à l'attrition qu'à l'écrasement.

La présente invention concerne en effet des masses d'absorption pour l'élimination du mercure présent dans un gaz ou un liquide caractérisé en ce qu'elles sont constituées de soufre et d'un liant choisi parmi : l'alumine, la silice, la silice-alumine, les ciments, les silicates, les sulfates de calcium le volume poreux total de la masse est supérieur ou égal à $0,10 \text{ cm}^3/\text{g}$, sa surface spécifique est comprise entre 10 et $250 \text{ m}^2/\text{g}$; la proportion en poids de soufre par rapport au liant est comprise entre 1 et 90 % et de préférence entre 5 et 60%.

Les masses d'absorption selon l'invention présentent de préférence un volume poreux total compris entre $0,20$ et $0,70 \text{ cm}^3/\text{g}$, leur surface spécifique est de préférence comprise entre 30 et $150 \text{ m}^2/\text{g}$ et la proportion en poids de soufre par rapport au liant est de préférence comprise entre 5 et 60 %.

Le liant présent dans les masses d'absorption selon l'invention est choisi parmi : l'alumine, la silice, la silice-alumine, les ciments, les silicates de sodium ou de potassium, les sulfates de calcium.

La silice-alumine que l'on peut mettre en oeuvre selon l'invention est de préférence une argile choisie parmi : la kaolinite, la bentonite, l'hallôisite et l'attapulgate.

Les ciments que l'on peut mettre en oeuvre selon l'invention sont de préférence choisis parmi : le ciment naturel, le ciment portland, les ciments métallurgiques, les ciments spéciaux, les ciments Ferrari, les ciments de pouzzolanes, les ciments alumineux. Plus particulièrement, on peut mettre en oeuvre les ciments alumineux réfractaires tels que, par exemple, les ciments SECAR^R commercialisés par la Société Lafarge. La composition moyenne de ces ciments est généralement la suivante :

Type de liant	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	FeO	SiO_2	MgO	K_2O
SECAR 150	50	27	5	1	5	0,2	0,05
SECAR 250	70	26	0,1	0,2	0,2	0,2	0,05
Super SECAR 250	80	19	0,1	-	0,1	0,05	-

SUITE

Type de liant	:Na ₂ O	: SO ₃	: S	:P ₂ O ₅	:Mn ₂ O ₃	:Cr ₂ O ₃	: TiO ₂
SECAR 150	:0,05	:0,05	:0,05	:0,10	:0,02	:0,10	:3
SECAR 250	:0,5	:0,03	:0,01	:0,05	:0,005	:0,002	:0,003
Super SECAR 250	:1,0	:0,05	:0,01	:0,05	:0,005	:0,003	:0,003

L'alumine et la silice présentes dans les masses d'absorption de l'invention, sont sous les formes qui proviennent de leur séchage à une température inférieure à 150°C et de préférence comprise entre 80 et 120°C. Ces formes peuvent être variables suivant les matières premières utilisées pour la fabrication des masses ; elles sont largement décrites pour l'alumine dans l'encyclopédie Kirk-Othmer Vol. 2 (1974) ou dans l'ALCOA Paper n° 19 (1972) et pour la silice dans les ouvrages "The colloïd Chemistry of silica" de Ralph K. Iler (1955 et 1979).

Lorsque l'alumine est présente comme liant dans les masses d'absorption selon l'invention, celles-ci présentent de préférence une répartition de pore telle que :

- 0,01cm³/g à 0,15cm³/g du volume poreux est constitué par des pores dont le diamètre est supérieur à 1 micron,
- 0,15 à 0,65cm³/g du volume poreux est constitué par des pores dont le diamètre est supérieur à 0,1 micron,

Les masses d'absorption de l'invention contiennent de préférence du soufre tel que le diamètre moyen des particules de soufre est inférieur à 20 microns et de préférence compris entre 0,01 et 10 microns. D'une façon surprenante, la présence de particules de soufre ayant ces dimensions s'avère particulièrement favorable à l'élimination du mercure présent dans les gaz ou les liquides.

Les masses d'absorption de l'invention peuvent en outre contenir de 0,1 à 15 % en poids par rapport au poids total de la masse d'un composé choisi parmi : l'amidon, l'alcool polyvinylique, la méthylcellulose, le micropolyéthylène, les résines époxy, les résines polyester et les résines phénoliques.

La présente invention concerne également le procédé de fabrication de ces masses d'absorption. Ce procédé est caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

1°) - Mise en forme d'un mélange comportant

- a) un liant choisi parmi : l'alumine hydratée ou réhydratable, la silice, la silice-alumine, les ciments, les silicates et les sulfates de calcium,
- b) du soufre à l'état natif, en fleur, colloïdal, en suspension, ou en solution,
- c) et, éventuellement, un adjuvant de porosité soit rétractable, soit volatil à une température inférieure à 150°C.

2°) - Sèchage de la masse obtenue à une température inférieure à 150°C et de préférence comprise entre 80 et 120°C.

Selon le procédé de l'invention, on opère la mise en forme du mélange par les moyens classiques et, en particulier, par extrusion, pastillage, mise en forme au drageoir tournant, mûrémérisation (tel que décrit, par exemple, dans le brevet belge n° 840 770), égouttage dans l'huile (oil-drop), etc..

Selon le procédé de l'invention, la fonction essentielle réalisée par l'alumine hydratée ou l'alumine réhydratable, la silice, la silice-alumine, les ciments, les silicates ou les sulfates de calcium est de servir de liant pour le soufre de façon à obtenir après mise en forme et sèchage un produit qui ne se désagrège pas et qui ne se délite pas au contact de l'eau.

Il est toutefois possible, selon une variante du procédé de l'invention lorsque cette fonction de liant n'est pas assurée de façon satisfaisante d'utiliser comme liant, au moins en partie, et de préférence de 0,1 à 15 % en poids, des polymères comme : l'amidon, l'alcool polyvinylique, la méthylcellulose, le micropolyéthylène ou des résines thermodurcissables comme : les résines époxy, les résines polyester et les résines phénoliques.

L'alumine hydratée que l'on peut mettre en oeuvre selon le procédé de l'invention peut être sous forme d'un sol ou d'un gel d'alumine peptisable. L'agent peptisant peut être l'eau, ou un acide faible comme l'acide formique, l'acide acétique, l'acide propionique ou un acide fort comme l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique. La quantité d'agent peptisant doit être suffisante pour convertir le gel en une masse plastique souple.

Les sols d'alumines peuvent notamment être des dispersions ou des suspensions de boehmites ou pseudo-boehmites fines ou ultra-fines qui sont composées de particules ayant des dimensions dans le domaine colloïdal c'est-à-dire inférieur à 2000 Å environ.

Les dispersions ou suspensions aqueuses de boehmites fines ou ultra-fines peuvent être obtenues ainsi qu'il est bien connu de l'homme de l'art par peptisation dans l'eau ou l'eau acidulée de ces produits. Les boehmites fines ou ultra-fines mises en oeuvre selon la présente invention peuvent notamment avoir été obtenues selon le procédé décrit dans les brevets français n° 1 261 182 et 1 381 282 ou dans la demande de brevet européen n° 15 196.

On peut mettre en oeuvre selon le procédé de l'invention, les suspensions ou dispersions aqueuses de boehmite ou de pseudo-boehmite ultra-pures préparées selon le procédé décrit ci-après.

Ce procédé est du type selon lequel on effectue la réaction d'un aluminat alcalin avec de l'anhydride carbonique pour former un précipité d'hydroxycarbonate d'aluminium amorphe, on sépare le précipité obtenu par filtration puis on lave celui-ci (le procédé est notamment décrit dans le brevet américain n° 3 268 295). Ensuite,

a) dans une première étape, on mélange le précipité lavé d'hydroxycarbonate d'aluminium amorphe avec une solution d'un acide, d'une base ou d'un sel ou de leurs mélanges ; ce mélange est effectué en versant la solution sur l'hydroxycarbonate, le pH du milieu ainsi constitué étant inférieur à 11,

b) dans une deuxième étape, on chauffe le milieu réactionnel ainsi constitué à une température inférieure à 90°C pendant un temps d'au moins 5 minutes,

c) dans une troisième étape, on chauffe le milieu résultant de la deuxième étape à une température comprise entre 90°C et 250°C.

Selon ce procédé, la température de traitement de la deuxième étape est comprise entre 50 et 85°C, la durée du traitement étant comprise entre 5 minutes et 5 heures.

Selon ce procédé, l'acide mis en oeuvre dans la première étape est un acide minéral ou organique fort ou faible soluble dans l'eau et de préférence choisi parmi : l'acide nitrique, l'acide perchlorique, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide iodhydrique, l'acide bromhydrique, les acides formique, acétique, propanoïque, butanoïque, oxalique, maléïque, succinique, glutarique, les acides chloro et bromo-acétiques.

Selon ce procédé, la base mise en oeuvre dans la première étape est une base faible soluble dans l'eau et de préférence choisie parmi : l'ammoniaque, les amines tels que les méthyléthylpropylamines, les amino-alcools tels que les mono, di ou tri éthanol-amines et l'amino-2 propanol, les hydroxydes d'ammonium quaternaire et les produits susceptibles de se décomposer dans les conditions de réaction en donnant une base comme, par exemple, l'hexaméthylène tétramine ou l'urée.

Selon ce procédé, le sel mis en oeuvre dans la première étape est choisi parmi les sels dérivés de l'ammoniac et des amines et ceux comportant le cation aluminium et comportant les anions nitrate, chlorure, formiate, citrate, acétate ou oxalate.

Selon ce procédé, dans la première étape, la concentration en composé d'aluminium exprimée en Al_2O_3 du mélange est comprise entre 20 et 400g/l exprimée en Al_2O_3 et de préférence comprise entre 40 et 200g/l.

Selon ce procédé dans le mélange, selon la première étape, le rapport molaire entre la somme des anions et des cations présents (à l'exclusion de H^+ et OH^-) et l'équivalent exprimé en Al_2O_3 du composé d'aluminium est compris entre 0,01 et 2 et de préférence entre 0,03 et 0,9.

Selon ce procédé, la température de chauffage selon la troisième étape est comprise entre 100 et 160°C, la durée du chauffage étant comprise entre 10 minutes et 30 heures et de préférence entre 30 minutes et 10 heures.

Les dispersions ou suspensions de boehmite et pseudo-boehmite obtenues selon ce procédé présentent une teneur en alcalins inférieure à 0,005 % exprimée sous forme du rapport pondéral oxyde du métal alcalin/ Al_2O_3 .

On peut également mettre en oeuvre comme alumine hydratée selon l'invention, les suspensions ou dispersions aqueuses obtenues à partir de pseudo-boehmite, de gels d'alumine amorphe, de gels d'hydroxyde d'aluminium ou d'hydrargillite ultra-fine.

La pseudo-boehmite peut notamment avoir été préparée selon le procédé décrit dans le brevet américain n° 3 630 670 par réaction d'une solution d'un aluminat alcalin avec une solution d'un acide minéral. Elle peut également avoir été préparée tel que décrit dans le brevet français n° 1 357 830 par précipitation à pH 9, à une température faiblement supérieure à l'ambiante à partir de réactifs de concentrations telles que l'on obtient environ 50 g/l d'alumine dans la dispersion.

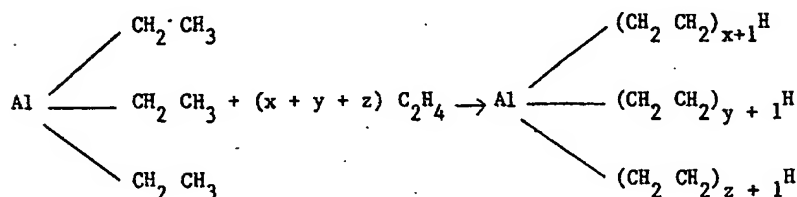
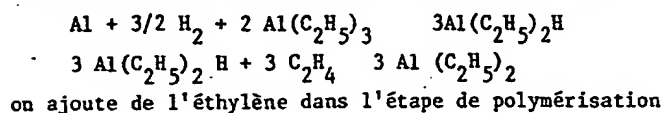
Les gels d'alumine amorphe peuvent notamment avoir été préparés selon les procédés décrits dans l'article "Alcoa Paper n° 19 (1972) - pages 9 à 12" et notamment par réaction d'aluminat et d'acide, ou d'un sel d'aluminium et d'une base ou d'un aluminat et d'un sel d'aluminium ou par hydrolyse d'alcooates d'aluminium ou par hydrolyse de sels basiques d'aluminium.

Les gels d'hydroxyde d'aluminium peuvent notamment être ceux qui ont été préparés selon les procédés décrits dans les brevets américains n° 3 268 295 et 3 245 919.

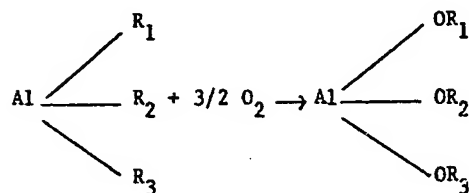
L'hydrargillite ultra-fine peut notamment avoir été préparée selon le procédé décrit dans le brevet français n° 1 371 808, par évolution à une température comprise entre la température ambiante et 60°C de gels d'alumine sous forme de gâteau et contenant par rapport à l'alumine comptée en molécules d' Al_2O_3 , 0,10 ions acides monovalents.

Selon le procédé de l'invention, on peut mettre en oeuvre les aluminés hydratés de type boehmite obtenues comme sous-produit dans la fabrication de l'alcool par hydrolyse d'un

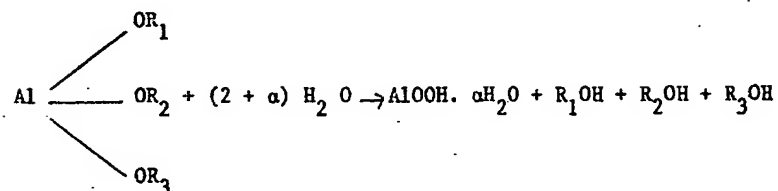
alcoolate ou alcoxyde d'aluminium (synthèse de Ziegler). Les réactions de synthèse d'alcools Ziegler sont décrites notamment dans le brevet américain n° 2 892 858. Selon ce procédé, on prépare tout d'abord le triéthylaluminium à partir d'aluminium, d'hydrogène et d'éthylène, la réaction étant réalisée en deux étapes avec recyclage partiel du triéthylaluminium.



on oxyde ensuite le produit obtenu en alcoolate d'aluminium.



les alcools étant obtenus par hydrolyse



la pâte d'hydroxyde d'aluminium obtenue peut être éventuellement après séchage et calcination utilisée selon le procédé de l'invention.

L'alumine hydratée obtenue comme sous-produit dans la réaction de Ziegler est notamment décrite dans un bulletin de la Société Conoco du 19 janvier 1971.

On peut également mettre en oeuvre les formes déshydratées ou partiellement déshydratées des alumines hydratées qui sont constituées d'alumines de transition et qui comportent notamment au moins une des phases prises dans le groupe constitué par ρ , χ , η , γ , κ , θ , δ (à l'exclusion de préférence de l'alumine α).

L'alumine que l'on peut mettre en oeuvre selon le procédé de l'invention peut être sous forme d'alumine comprenant une proportion prépondérante d'alumine réhydratable. Une telle alumine présente une structure mal cristallisée et/ou amorphe et par exemple peut être obtenue selon le procédé tel que décrit dans le brevet français n° 1 438 497. (Cette alumine est parfois appelée de façon générique "Alumine Flash").

Au sens de ce procédé, on entend par alumine de structure mal cristallisée, une alumine telle que l'analyse aux rayons X donne un diagramme ne présentant qu'une ou quelques raies diffuses correspondant aux phases cristallines des alumines de transition basse température et comportant essentiellement les phases χ , ρ , η , γ , pseudogamma et leurs mélanges.

On entend par alumine de structure amorphe, une alumine telle que son analyse aux rayons X ne détecte aucune raie caractéristique d'une phase cristalline quelconque.

L'alumine active réhydratable mise en oeuvre est généralement obtenue par déshydratation rapide des hydroxydes d'aluminium tels que la bayerite, l'hydrargillite ou gibbsite, la nordstrandite ou des oxyhydroxydes d'aluminium tels que la boehmite et le diaspore. Cette déshydratation peut être opérée dans n'importe quel appareillage approprié à l'aide d'un courant de gaz chaud. La température d'entrée des gaz dans l'appareillage varie généralement de 400 à 1200°C environ et le temps de contact de l'hydroxyde ou de l'oxyhydroxyde avec les gaz chauds est généralement compris entre une fraction de seconde et 4 à 5 secondes.

La surface spécifique mesurée par la méthode BET de l'alumine active réhydratable obtenue par déshydratation rapide d'hydroxydes ou d'oxyhydroxydes varie généralement entre environ 50 et $400\text{m}^2/\text{g}$, le diamètre des particules est généralement compris entre 0,1 et 300 microns et de préférence entre 1 et 120 microns. La perte au feu mesurée par calcination à 1000° varie généralement entre 3 et 15%, ce qui correspond à un rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ compris entre environ 0,17 et 0,85.

Selon un mode de mise en oeuvre particulier, on utilise de préférence une alumine active provenant de la déshydratation rapide de l'hydrate Bayer (hydrargillite) qui est l'hydroxyde d'aluminium industriel facilement accessible et très bon marché ; une telle alumine active est bien connue de l'homme de l'art, son procédé de préparation a notamment été décrit dans le brevet français n° 1 108 011.

La silice que l'on peut mettre en oeuvre selon le procédé de l'invention est toute silice possédant les propriétés de liant désirées et notamment celles commercialisées sous la marque Ludox^(R).

La silice-alumine et les ciments que l'on peut mettre en oeuvre selon le procédé de l'invention sont ceux qui ont été décrits ci-dessus.

Le soufre mis en oeuvre selon le procédé de l'invention est à l'état natif, en fleur, en suspension, en solution, à l'état colloïdal ou dissout dans un solvant organique tel que le toluène par exemple.

La dimension des particules de soufre doit être telle que leur diamètre moyen est inférieur à 20 microns et de préférence compris entre 0,01 et 10 microns.

Les adjuvants de porosité volatils à une température inférieure à 150°C sont choisis parmi : le naphthalène, le carbonate d'ammonium, l'hydrogénocarbonate d'ammonium, la méthylcellulose, l'éthylcellulose, la carboxyméthylcellulose, les sucres, les gommes, la cellulose microcristalline. Ces adjuvants ont pour fonction de créer de la macroporosité, c'est-à-dire des pores dont le diamètre est supérieur ou égal à 0,1 micron. Ils doivent être éliminables par chauffage à une température inférieure à 150°C .

Les adjuvants de porosité rétractables à une température inférieure à 150°C sont choisis parmi : les fibres textiles, les fibres de verre, les fibres d'amiante, les fibres d'alumine.

Ces adjuvants ont pour fonction de créer également de la macroporosité, ils améliorent également la résistance mécanique des masses d'absorption qui les contiennent.

Dans le procédé selon l'invention, le mélange peut comporter en outre la mise en oeuvre dans une proportion en poids par rapport au poids total du mélange de 0,1 à 15 % d'un composé choisi parmi : l'amidon, l'alcool polyvinylique, la méthylcellulose, le micropolyéthylène, les résines époxy, les résines polyester et les résines phénoliques. Ces composés, ainsi qu'il a été décrit ci-dessus, ont pour fonction d'améliorer, lorsque ceci est nécessaire, la solidité mécanique des masses lorsque la fonction de liant n'est pas assurée de façon satisfaisante par l'alumine, la silice, la silice-alumine ou les ciments.

Le mélange entre le soufre et le liant est opéré de telle façon dans la masse obtenue, la proportion en poids de soufre par rapport au liant est comprise entre 1 et 90 % et de préférence 5 et 60 %.

La mise en forme du mélange liant, soufre et éventuellement agent porogène est effectuée par les moyens classiques qui ont été rappelés ci-dessus : extrusion, pastillage, drageoir tournant, mērumérisation, égouttage dans l'huile...

On opère de préférence cette mise en forme par extrusion. Cette extrusion peut être réalisée avantageusement en présence de divers agents tensio-actifs anioniques, cationiques et nonioniques, à condition qu'ils ne laissent pas de résidu nuisible dans les masses pour leur utilisation ultérieure. Parmi les agents tensio-actifs convenables, on peut citer les alcools en $C_3 - C_{12}$ les polyéthers d'alcools primaires linéaires, les diméthyl-silicones, les copolymères silicone-polyéther, ainsi que les divers composés polymères connus du type polyoxyéthylène alcoylphénols, polyoxyéthylène esters d'acides gras, polyoxyéthylène alcools, polyoxyéthylène mercaptans, polyoxyéthylène alcoylamines, polyoxyéthylène alcoylamides, etc.. convient particulièrement comme agent tensio-actif un polyéther d'alcool

primaire linéaire, fourni dans le commerce sous la marque Antarox BL-240. De préférence, l'agent tensio-actif est utilisé dans la proportion approximative de 0,1 à 10,0% en poids par rapport au mélange.

En ce qui concerne la mise en forme par extrusion des compositions de l'invention contenant de l'alumine hydratée, celle-ci peut être réalisée dans les conditions bien connues de l'homme de l'art et qui notamment ont été décrites dans les brevets belges n° 830 652 et 840 770 ainsi que dans les brevets français n° 2 265 452, 2 307 576, 2 364 063, 2 374 956, 2 387 683 et dans le brevet anglais n° 1 094 360.

En ce qui concerne la mise en forme par extrusion des compositions de l'invention contenant de l'alumine réhydratable, celle-ci peut être réalisée dans les conditions bien connues de l'homme de l'art et qui, notamment, ont été décrites dans les brevets français n° 2 351 071, 2 354 815, 2 397 375, 2 398 540 et 2 413 323 ainsi que dans le brevet américain n° 3 404 111.

Les masses d'absorption de l'invention présentent une stabilité très améliorée, une excellente résistance mécanique aussi bien à l'attrition qu'à l'écrasement, une bonne tenue à l'eau : elles ne se désagrègent ou ne se délitent pas à son contact. De plus, les masses de l'invention présentent une capacité d'absorption du mercure considérablement améliorée, généralement cette capacité est supérieure à 15 % et peut atteindre 200 % exprimés en poids de mercure absorbé par rapport au poids de la masse initiale.

Le domaine de température dans lesquelles ces masses peuvent être utilisées est habituellement compris entre - 50°C et 150°C ; les températures optimales peuvent différer selon les gaz à traiter et leur composition de façon à éviter une condensation trop importante de l'eau ou d'autres produits condensables.

Cette captation peut être réalisée à pression atmosphérique ou sous une pression plus basse ou plus élevée, la pression totale pouvant atteindre par exemple 200 bars.

La V.V.H. (volume de charge exprimé à température et pression normale par volume de masse de captation et par heure) pourra varier par exemple de 50 à 50 000 mais on opérera de préférence à

une V.V.H. comprise entre 200 et 20 000, selon la pression à laquelle on opérera et selon la teneur en mercure des gaz à traiter et le taux d'épuration que l'on voudra réaliser.

Les gaz traités peuvent renfermer par exemple de 10 nanogrammes à 10 grammes ou plus de mercure par mètre cube.

Le dispositif d'élimination du mercure peut être constitué d'un seul réacteur ou d'au moins deux réacteurs en parallèle mais on utilisera préférentiellement au moins deux réacteurs en série.

L'efficacité des masses de piégeage du mercure est évaluée au moyen de deux appareillages, l'un fonctionnant à la pression atmosphérique, l'autre à 30 bars.

L'appareillage consiste en un tube métallique dont l'inactivité pour la fixation du mercure a été contrôlée, contenant 30ml de la masse de captation à tester et dans lequel on fait passer un débit réglable de gaz.

La détermination de la teneur en mercure est faite au moyen d'un analyseur à mercure COLEMAN basé sur la méthode de HATCH et OTT décrite dans Analytical Chemistry de décembre 1968.

Les essais en phase liquide sont faits à température ambiante avec du pentane contenant 4 μ g de mercure par litre, injecté à l'aide d'une pompe doseuse.

Les exemples suivants sont destinés à illustrer l'invention et ne doivent en aucune manière en limiter la portée aux modes de réalisation spécifiques qui y sont décrits.

EXEMPLE

A - PREPARATION DES MASSES

MASSE A -

80 Kg de poudre de gel d'alumine hydratée de type boehmite sont soigneusement malaxés à 20 Kg de soufre micronisé.

Le gel d'alumine est obtenu comme sous produit dans la fabrication d'alcools par hydrolyse d'un alcoolate ou d'un alcoxyde d'aluminium, sa surface spécifique est de 150m²/g, sa teneur en eau est de 20% poids et sa granulométrie est inférieure à 20 μ .

50% du poids du soufre micronisé utilisé a une granulométrie inférieure à 9μ et il n'y a pas de particules de soufre d'un diamètre supérieur à 24μ .

Lors du malaxage, on ajoute 44 litres d'eau, 1,2 litre d'acide chlorhydrique 12N et 5,2kg de naphthaline.

La pâte ainsi obtenue est ensuite extrudée en extrudés de 3mm de diamètre et 4mm de longueur. Après séchage à l'étuve à 80°C , pendant 8 heures, puis à 120°C pendant 3 heures, les extrudés ont une surface spécifique de $50\text{m}^2/\text{g}$, une résistance à l'écrasement de $1\text{kg}/\text{mm}^2$ et un volume poreux total de $0,28\text{cm}^3/\text{g}$, dont $0,09\text{cm}^3$ de porosité supérieure à 1 micron.

La teneur en soufre de la masse est de 22 %.

MASSE B -

On mélange soigneusement 80kg de poudre d'alumine active réhydratable, obtenue par déshydratation rapide de bayerite à une température de 800°C , avec 20 kg d'une suspension aqueuse de soufre colloïdal à 60% poids de soufre et 300g de méthylcellulose.

L'alumine a une granulométrie moyenne de 4 microns et une surface spécifique de $300\text{m}^2/\text{g}$.

50% poids du soufre colloïdal utilisé à une granulométrie inférieure à 4μ et il n'y pas de particules de soufre d'un diamètre supérieur à 15μ .

Le mélange est ensuite dragéifié ; lors de la dragéification, la poudre est humidifiée par pulvérisation de 27 litres d'eau contenant 2,7kg de Na_2O sous forme de NaOH.

Les billes de 2,4 - 4mm obtenues sont mûries 24 heures à $20-30^{\circ}\text{C}$ puis séchées à 80°C pendant 8h et à 120°C pendant 3h.

La surface spécifique des billes obtenues est de $145\text{m}^2/\text{g}$. L'écrasement grain à grain est de 7kg et le volume poreux total est de $0,24\text{cm}^3/\text{g}$ dont $0,04\text{cm}^3$ de porosité supérieure à 1 micron.

La teneur en soufre de la masse B est de 21%.

MASSE C -

80Kg de ciment type Secar 250 produit par la Compagnie Lafarge sont mélangés soigneusement à 20Kg de soufre colloïdal identique à celui utilisé pour préparer la masse B.

Le mélange est ensuite dragéifié au drageoir par pulvérisation d'eau.

Les billes de 2,4 - 4mm obtenues sont ensuite mûries 24 heures à 20-30°C puis séchées à 80°C pendant 8 heures et à 120°C pendant 3 heures.

Les billes ainsi obtenues ont une surface spécifique de $60\text{m}^2/\text{g}$, une résistance à l'écrasement supérieure à 8kg et un volume poreux total de $0,21\text{cm}^3/\text{g}$ dont 3cm^3 de porosité supérieure à 1 micron.

La teneur en soufre de la masse C est de 20%.

B - TESTS -

L'efficacité des masses préparée et évaluée en faisant passer un gaz naturel contenant du mercure sur 20cm^3 de masse de piègeage contenu dans un tube métallique revêtu de 2cm de diamètre dont l'inactivité pour la captation de mercure a été vérifiée.

Le gaz naturel utilisé a une composition en % volume de 84% de méthane et de 0,3% d'hydrocarbures en 5 atomes de carbone ou plus.

L'efficacité initiale des masses est évaluée à température ambiante et à diverses VVH avec un gaz naturel ayant une teneur en mercure de $10\text{mg}/\text{m}^3$ pour les essais à pression atmosphérique et de $1\text{mg}/\text{m}^3$ pour les essais sous 30 bars.

L'efficacité est définie pour le rapport :

$$\frac{\text{teneur en Hg à l'entrée} - \text{teneur en Hg à la sortie}}{\text{teneur en mercure à l'entrée}} \times 100$$

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau suivant :

<u>MASSE</u>	<u>VVH</u>	<u>P</u>	<u>TAUX D'EPURATION</u>
A	100	1	99,9
	1000	1	99,5
	2000	1	95,2
B	500	1	99,9
	1000	1	99,9
	2000	1	99,4
C	500	1	99,9
	1000	1	99,7
	2000	1	99,1

Essais sous pression de 30 bars :

<u>MASSE</u>	<u>VVH</u>	<u>P</u>	<u>TAUX D'EPURATION</u>
A	10000	30	99,9
	15000	30	99,5
B	10000	30	99,9
	15000	30	99,9
C	10000	30	99,9
	15000	30	99,7

Dans le but d'évaluer la capacité d'absorption de ces masses, on fait passer un volume de gaz sur ces masses à 30 bars tel qu'à VVH 5000, la quantité de mercure fixée est de 8 % du poids total de ces masses.

L'on fait ensuite un test d'activité pour évaluer l'efficacité de ces masses dans les mêmes conditions que celles définies pour l'essai pour 30 bars de pression.

<u>MASSE</u>	<u>VVH</u>	<u>P</u>	<u>TAUX D'EPURATION</u>
A	10000	30	99,7
	15000	30	99,1
B	10000	30	99,9
	15000	30	99,8
C	10000	30	99,8
	15000	30	99,5

REVENDECATIONS

- 1) Masses d'absorption pour l'élimination du mercure présent dans un gaz ou un liquide caractérisé en ce qu'elles sont constituées de soufre et d'un liant choisi parmi : l'alumine, la silice, la silice-alumine, les ciments, les silicates, les sulfates de calcium, le volume poreux total de la masse est supérieur ou égal à $0,10\text{cm}^3/\text{g}$, sa surface spécifique est comprise entre 10 et $250\text{m}^2/\text{g}$, la proportion en poids de soufre par rapport au liant est comprise entre 1 et 90 %.
- 2) Masses d'absorption selon la revendication 1 caractérisées en ce que leur volume poreux total est compris entre $0,20\text{cm}^3/\text{g}$ et $0,70\text{cm}^3/\text{g}$, leur surface spécifique est comprise entre 30 et $150\text{m}^2/\text{g}$ et la proportion en poids de soufre par rapport au liant est comprise entre 5 et 60 %.
- 3) Masses d'absorption selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2 caractérisées en ce que le diamètre moyen des particules de soufre est inférieur à 20 microns et de préférence compris entre 0,01 et 10 microns.
- 4) Masses d'absorption selon l'une quelconque des revendications 1, 2 ou 3 caractérisées en ce que le liant est l'alumine et en ce que la répartition de pore de ces masses est telle que
- $0,01\text{cm}^3/\text{g}$ à $0,15\text{cm}^3/\text{g}$ du volume poreux est constitué par des pores dont le diamètre est supérieur à 1 micron,
- $0,15$ à $0,65\text{cm}^3/\text{g}$ du volume poreux est constitué par des pores dont le diamètre est supérieur à 0,1 micron,
- 5) Masses d'absorption selon l'une quelconque des revendications 1, 2 ou 3 caractérisées en ce que les ciments sont choisis parmi : le ciment naturel, le ciment portland, les ciments métallurgiques, les ciments spéciaux, les ciments Ferrari, les ciments de pouzzolanes, les ciments alumineux.
- 6) Procédé de fabrication des masses d'absorption selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :
 - 1°) Mise en forme d'un mélange comportant
 - a) un liant choisi parmi : l'alumine hydratée ou réhydratable, la silice, les silices-alumines, les ciments, les silicates, les sulfates de calcium,

- b) du soufre à l'état natif, en fleur, colloïdal, en suspension, ou en solution,
- c) et éventuellement un adjuvant de porosité soit rétractable, soit volatil à une température inférieure à 150°C.

2°) Sèchage de la masse obtenue à une température inférieure à 150°C et de préférence comprise entre 80 et 120°C.

- 7) Procédé de fabrication des masses d'absorption selon la revendication 6 caractérisé en ce que la mise en forme est opérée par extrusion, pastillage, mise en forme au drageoir tournant, mērumérisation, égouttage dans l'huile.
- 8) Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 ou 7 caractérisé en ce que le diamètre moyen des particules de soufre est inférieur à 20 microns et de préférence compris entre 0,01 et 10 microns.
- 9) Procédé selon la revendication 6 caractérisé en ce que le mélange comporte en outre, dans une proportion en poids par rapport au poids total du mélange de 0,1 à 15 %, un composé choisi parmi : l'amidon, l'alcool polyvinylique, la méthylcellulose, le micropolyéthylène, les résines époxy, les résines polyester et les résines phénoliques.
- 10) Procédé selon la revendication 6 caractérisé en ce que l'adjuvant de porosité est choisi parmi : le naphthalène, le carbonate d'ammonium, l'hydrogénocarbonate d'ammonium, la méthylcellulose, l'éthylcellulose, la carboxyméthylcellulose, les sucres, les gommes, la cellulose microcristalline, les fibres textiles, les fibres de verre, les fibres d'amiante, les fibres d'alumine.
- 11) Procédé d'élimination du mercure présent dans un gaz ou un liquide caractérisé en ce que l'on met le gaz ou le liquide en contact avec la masse d'absorption selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)